

# VÁKUUM-ULTRAIBOLYA TARTOMÁNYBAN SUGÁRZÓ FÉNYFORRÁSOK HATÉKONYSÁGÁNAK ÖSSZEHASONLÍTÁSA ANTIBIOTIKUM HATÓANYAGOK ÁTALAKÍTÁSA SORÁN

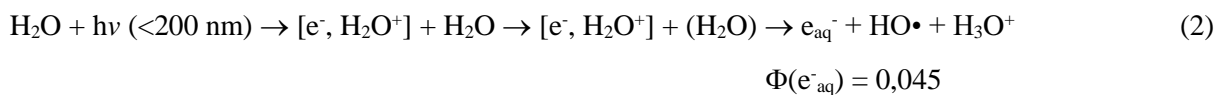
**Farkas Luca, Varga Virág, Alapi Tünde**

## **Absztrakt**

A kísérleti munkánk során kétféle, a VUV tartományban sugárzó fényforrás alkalmazhatóságát vizsgáltuk és hasonlítottuk össze a szulfonamidok közé tartozó antibiotikum hatóanyagok vizes oldatból való eltávolítása szempontjából. Az egyik fényforrás a nagytisztaságú víz előállítására is használt 254 és 185 nm-en sugárzó kisnyomású higanygőzlámpa, míg a másik az egyetlen kereskedelmi forgalomban kapható VUV tartományban sugárzó excimer lámpa, a Xenon-excimer lámpa volt, mely 172 nm-en sugároz. Vizsgáltuk és összehasonlítottuk a két fényforrás használata során az egyes hatóanyagok átalakulási sebességét, valamint azok négykomponensű oldatai esetén azok egymásra gyakorolt hatását. Három különböző mátrixnak a szerves anyagok átalakulási sebességre kifejtett hatását is vizsgáltuk mindkét fényforrás esetén, melyek a csapvíz, fordított ozmózzissal tisztított ipari szennyvíz, valamint biológiailag tisztított lakossági szennyvíz voltak. Emellett meghatároztuk és összehasonlítottuk a kiindulási vegyületek 90%-os átalakulásához szükséges befektetett elektromos energiát.

## **Bevezetés**

A VUV fotolízis a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások közé tartozik, melyek elsősorban a hidroxilgyök generálásán és reaktivitásán alapulnak. Ezen eljárások segítségével a biológiai vízkezelés során nehezen átalakítható szerves anyagok is oxidálhatók. A VUV fotolízis során a hidroxilgyök generálása közvetlenül a vízből történik, oxidálószeres hozzáadása nélkül, mivel a 200 nm-nél kisebb hullámhosszúságú VUV fotonok energiája elegendő a vízmolekulában lévő kötések felszakításához, mely következtében hidrogén- ( $\text{H}\cdot$ ) és hidroxilgyökök ( $\text{HO}\cdot$ ) képződnek [1]:



A hagyományos biológiai víztisztítás gyakran nem alkalmas a kiskoncentrációban jelenlévő biológiailag aktív szerves szennyezők, többek között a gyógyszermaradványok eltávolítására, így azok egyre gyakrabban kimutathatók felszíni vizeinkben [2-4]. Ennek következtében az élő szervezetek

gyógyszerterhelése a vízben keresztül (akár élővízként akár ivóvízbázisként gondolunk rá) folyamatossá válhat. Napjainkban számos egészségügyi probléma (funkcionális meddőség, vagy a daganatos és immunrendszeri problémákra visszavezethető betegségekkel küzdők számának drasztikus növekedése) egyik feltételezett oka a szervezetünket érő folyamatos gyógyszerterhelés. A hagyományos víztisztítási eljárások mellé ezért kiemelten fontos olyan utókezelések kidolgozása és fejlesztése, amelyek képesek a biológiai tisztítás után megmaradó, kis koncentrációjú, biológiailag aktív vegyületek maradéktalan eltávolítására. Ennek egyik lehetősége az adalékanyagokat nem használó VUV fotolízis, melyet jelenleg is alkalmaznak az elektronikaipar számára elengedhetetlenül szükséges nagytisztaságú víz előállításához.

### Kísérleti körülmények

Az UV/VUV fotolízishez egy 20,5 mm átmérőjű, 227 mm hosszú, 15 W elektromos teljesítményű, és 4,3 W UV teljesítménnyel rendelkező, a LightTech által gyártott kisnyomású higanygőz lámpát használtunk. A fényforrás fotonfluxusa vas-oxalát aktinometriával mérve  $2.53 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{photon}} \text{ s}^{-1}$ , mely adat a 254 nm-es fotonokra vonatkozik. A 185 nm-es VUV fény sugárzásának intenzitása körülbelül 6-8%-a az UV fényének, a gyártó által megadott adatok alapján a 185 nm hullámhosszú fotonok fluxusa  $5.7 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{foton}} \text{ s}^{-1}$ . A fényforrás egy henger alakú üvegreaktorba (belső átmérője 60 mm, hossza 320 mm) merült, az optikai úthossz 20 mm volt. Minden esetben 500 cm<sup>3</sup> térfogatú oldatot kezeltünk, amelyet oxigénnel buborékoltattunk át. Az átbuborékoltatás a reaktor alján lévő üvegszűrőn keresztül történt, amely biztosította a megfelelő keveredést is.

A VUV fotolízishez 20 W elektromos teljesítményű Xe-excimer lámpát (Radium Xeradex™, 130 mm hosszú, 40 mm átmérőjű) alkalmaztunk, amely a reaktor közepén helyezkedett el. Az excimer lámpa metanol aktinometriával meghatározott foton fluxusának értéke  $3 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{photon}} \text{ s}^{-1}$  [5]. A kezelt oldat térfogata ebben az esetben is 500 mL volt, a besugárzott oldatréteg vastagsága pedig 5 mm.

A kumarin (COU) koncentrációjának csökkenését spektrofotometriásan mértük 277 nm-en ( $\epsilon_{277\text{nm}}=10300 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ). A COU-ból képződő hidroxilált köztitermék, a 7-hidroxi-kumarin (7-HO-COU) képződési sebessége arányos a hidroxilgyök képződés sebességével [6]. A 7-hidroxi-kumarin koncentrációját fluoreszcens spektroszkópiával (Hitachi F-4500) határoztuk meg. A gerjesztő fény hullámhossza 345 nm volt, az emittált fény intenzitását 455 nm-en mértük.

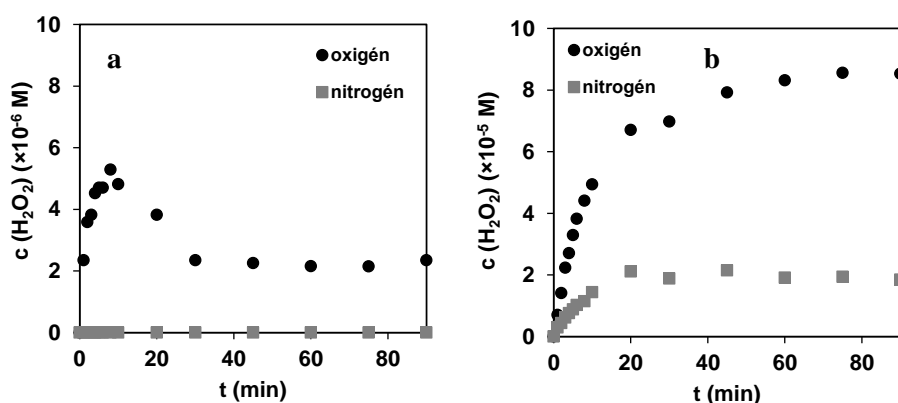
A H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koncentrációját a Merck cég által gyártott 0,015 - 6,00 mg L<sup>-1</sup> méréstartományú Spectroquant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> küvettatesztet, Spectroquant Multy spektrofotométerrel (Merck, SN072188) mértük.

A szulfonamidok elválasztására Agilent 1100 típusú HPLC berendezést, Lichrospher 100, RP-18 oszlopot, és gradiens elúciót alkalmaztunk, eluensként 0-17 percig 20:80, 17-25 percig pedig 50:50

metanol: 0,1% hangyasavat tartalmazó Milli-Q víz elegyet használtunk. Az eluens áramlási sebessége 1,0 mL/perc volt.

### Mérési eredmények és értékelésük

A két fényforrás jellemzése, és összehasonlítása azonos térfogatú oldatok kezelése során egyrészt a tiszta Milli-Q vízben képződő  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentrációja, másrészt a kumarinból képződő 7-hidroxikumarin képződési sebessége alapján történt.



1. ábra. A hidrogén-peroxid koncentrációja az idő függvényében UV/VUV (a) és VUV (b) fotolízis esetén

VUV fotolízis során, szerves anyag jelenléte nélkül a  $\text{H}_2\text{O}_2$  a hidroxilgyökök ( $\text{HO}\cdot$ ), valamint oldott  $\text{O}_2$  jelenlétében a hidrogéngyökből képződő hidroperoxilgyökök ( $\text{HO}_2\cdot$ ) és szuperoxidgyökion ( $\text{O}_2\cdot^-$ ) rekombinációjával képződik [7]:



A Milli-Q víz besugárzása során VUV<sub>172nm</sub> fotolízis esetén oxigénnel telített oldatban a  $\text{H}_2\text{O}_2$  egyensúlyi koncentrációjának beállításához legalább 60 perc volt szükséges, értéke ( $8,7 \times 10^5 \text{ M}$ ) pedig számottevően nagyobb, mint az UV/VUV<sub>185nm</sub> fotolízis során mért érték ( $2,1 \times 10^6 \text{ M}$ ), melynek eléréséhez 30 perc volt szükséges (1. ábra). A másik jelentős különbség, hogy oxigénmentes oldatban csak VUV<sub>172nm</sub> fotolízis során képződik mérhető koncentrációban  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ennek értéke közel negyede az oxigénnel telített oldatban mért értékhez képest (1. ábra). A  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentrációk egyensúlyi értékeinek hányada a két fényforrás esetén több mint 40 annak ellenére, hogy a fotonfluxusok hányada csak 5 körüli érték.

A COU és a  $\text{HO}\cdot$  reakciójában ( $k_{\text{cou}} + \text{HO}\cdot = 2,0 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  [8]), a képződő 7-HO-COU képződésének sebessége arányos a  $\text{HO}\cdot$  képződés sebességével. A COU átalakulása során először ellenőriztük, hogy a 254 nm hullámhosszúságú fény hatására történik-e átalakulás, illetve 7-HO-COU

képződés. Mind a COU átalakulása, mind a hidroxilált termék képződése elhanyagolható volt a 254 és 185 nm hullámhosszúságú fénnel besugárzott oldatokban mért értékhez képest, így mindkét folyamat elsősorban a 185 nm-es VUV fotonok jelenlétéhez köthető. Az 1. táblázat adatai alapján az oldott O<sub>2</sub> jelenléte sokkal nagyobb hatással van a 7-HO-COU képződésére, mint a COU átalakulására. 172 nm-es VUV fénnel besugárzott oldatokban a hatás gyakorlatilag elhanyagolható, és UV/VUV<sub>185nm</sub> fénnel besugárzott oldatokban is csak 20%-kal nő az átalakulás sebessége. Ennek oka, hogy a COU átalakulása a H•-kel való reakció során hasonló sebességgel ( $k = 2.5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  [9]) történik, mint a HO•-kel való reakció során ( $k = 6.88 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$  [9]), ugyanakkor csak az utóbbi vezet hidroxilált termékek kialakulásához. Azonban a 7-HO-COU képződéséhez nem csak a HO•, hanem a molekuláris oldott O<sub>2</sub> is szükséges, mivel peroxilgyökökön keresztüli kialakulása jóval kedvezményezettebb, mind a COU és HO• reakciójában képződő széncentrumú gyökök diszproporciója általi. Így az oldott O<sub>2</sub> hatása erőteljesebben nyilvánul meg, mint a COU átalakulása esetén. Az UV/VUV<sub>185nm</sub> és VUV<sub>172nm</sub> fényforrások alkalmazása során mért COU átalakulási sebességek aránya megközelíti a két fényforrás által kibocsátott fotonfluxusok arányát. A hidroxilált termék képződési sebességére vonatkozóan viszont ez már nem mondható el.

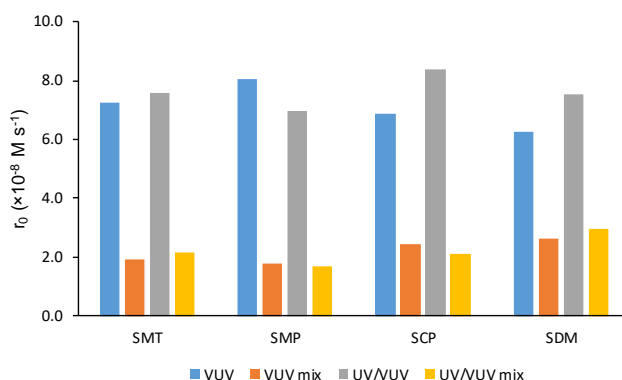
**1. táblázat.** A 7-HO-COU, és a HO• képződési sebessége UV/VUV és VUV fotolízis során

	$r_0^{\text{COU}}$ (M/s)	$r_0^{7\text{-HO-COU}}$ (M/s)	rel $r_0^{\text{COU}}$ O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	rel $r_0^{7\text{-HO-COU}}$ O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>		rel $r_0^{\text{COU}}$	rel $r_0^{7\text{-HO-COU}}$
UV/VUV <sub>185 nm</sub> O <sub>2</sub>	$3,77 \times 10^{-8}$	$1,03 \times 10^{-9}$	1,21	3,58	VUV <sub>172nm</sub> /VUV <sub>185 nm</sub>	5,36	2,46
UV/VUV <sub>185 nm</sub> N <sub>2</sub>	$3,12 \times 10^{-8}$	$2,88 \times 10^{-10}$					
VUV <sub>172 nm</sub> O <sub>2</sub>	$2,02 \times 10^{-7}$	$2,53 \times 10^{-9}$	1,04	2,63	VUV <sub>172nm</sub> /VUV <sub>185 nm</sub>	6,25	3,33
VUV <sub>172 nm</sub> N <sub>2</sub>	$1,95 \times 10^{-7}$	$9,60 \times 10^{-10}$					

### Szulfonamidok VUV fotolízise

A továbbiakban négy szulfonamid (SMT: szulfametazin; SMP: szulfametoxipiridazin; SCP: szulfakloropiridazin; SDM: szulfadimetoxin) VUV<sub>172nm</sub> és UV/VUV<sub>185nm</sub> fotolízisét hasonlítottuk össze, azok  $2,0 \times 10^{-5}$  M koncentrációjú egykomponensű, illetve a négy komponenst együtt, egyenként  $2,0 \times 10^{-5}$  M koncentrációban tartalmazó oldatok esetén. Az egykomponensű oldatok vizsgálata során a COU-tól eltérő módon ebben az esetben nem volt számottevő különbség az egyes szulfonamidok VUV<sub>172nm</sub> és UV/VUV<sub>185nm</sub> fotolízise során meghatározott kezdeti átalakulási sebességek között, feltehetően ez a 185 nm-es fénynél jóval nagyobb intenzitású UV fény jelenlétének is köszönhető.

A négykomponensű keverékekben az egyes szulfonamidok átalakulási sebessége 40-25%-ára csökkent mindkét fényforrás esetén (**2. ábra**). Ez elsősorban a víz VUV fotolízise során képződő gyökökért való kompetícióval értelmezhető.



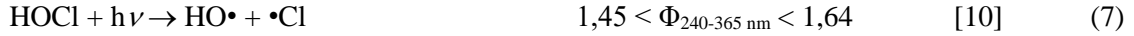
**2. ábra.** Az egykomponensű, és négykomponensű oldatok átalakulási sebességének összehasonlítása UV/VUV és VUV fotolízis esetén

A nagyhatékonyságú oxidációs eljárásokat általában utókezelésként alkalmazzák a víztisztításban, ezért gyakorlati szempontból az is fontos, hogy a különböző mátrixok milyen mértékben képesek csökkenteni az átalakulási sebességet. Vizsgálataink során három különböző mátrixot használtunk, csapvizet, fordított ozmózzal tisztított szennyvizet, valamint biológiailag tisztított szennyvizet. Ez utóbbi gyakorlati szempontból kiemelkedően fontos, mivel az általunk vizsgált módszereket elsősorban biológiai tisztításon átesett szennyvizeken alkalmazzák. Az egyes mátrixok tulajdonságait az 2. táblázat tartalmazza.

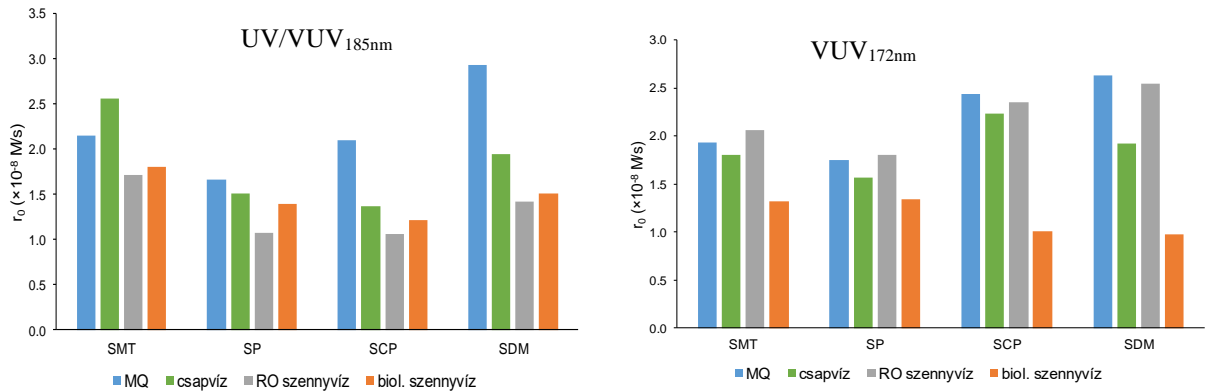
**2. táblázat.** A mátrixhatás vizsgálatához használt vizek jellemző értékei

	csapvíz	tisztított (RO) ipari szennyvíz	biológiailag tisztított lakossági szennyvíz
pH	7,8	7,2	7,8
Vezetőkéesség ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	627	22	1258
KOI ( $\text{mg L}^{-1}$ )	4,2	2,9	24,4
$\text{NH}_4\text{-N}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	< 0,4	< 0,4	< 0,4
$\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	< 0,7	1,5	3,37
Cl <sup>-</sup> ( $\text{mg L}^{-1}$ )	8,75	< 1,0	120
TOC ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0,79	0,11	6,9
$\text{HCO}_3$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	73,4	3,1	103,4

UV/VUV<sub>185nm</sub> fotolízis esetén (**4. ábra**) a csapvíz az SCP és SDM esetében csökkentette az átalakulási sebességet, viszont az SMP átalakulására nem volt szignifikáns hatással, SMT esetében pedig kismértékben növelte az átalakulási sebességet, ez utóbbi értelmezhető a csapvízben lévő HOCl UV fotolízise során képződő gyökökkel:

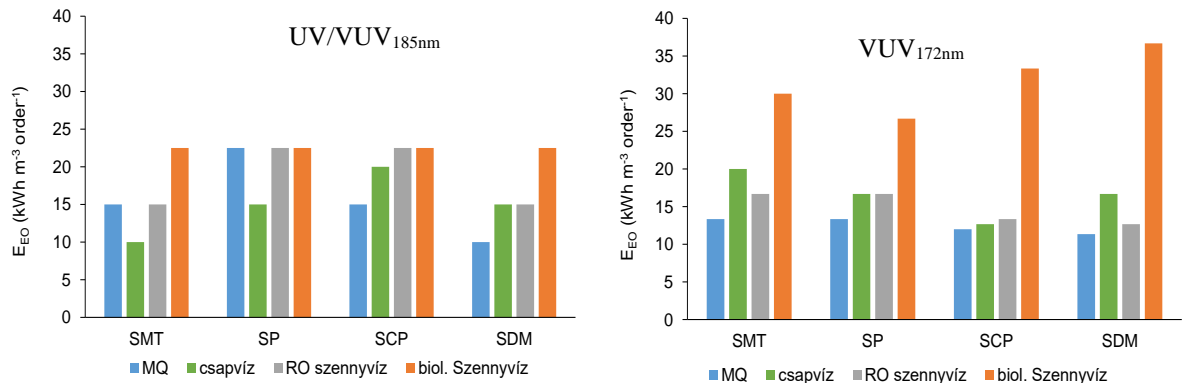


UV/VUV<sub>185 nm</sub> fotolízis során a tisztított ipari szennyvíz és a biológiailag tisztított lakossági szennyvíz hasonló mértékben csökkentette az átalakulási sebességet, annak ellenére, hogy a biológiailag tisztított lakossági szennyvíz HCO<sub>3</sub> tartalma és szervesanyag tartalma is jóval nagyobb, mint a tisztított ipari szennyvízé.



**3. ábra.** A négykomponensű oldatok átalakulási sebességének összehasonlítása különböző mátrixokban UV/VUV<sub>185nm</sub> fotolízis és VUV<sub>172nm</sub> esetén

VUV<sub>172nm</sub> fotolízis során egyértelműen a biológiailag tisztított szennyvíz mátrixhatása csökkentette leginkább az átalakulási sebességet. Ebben az esetben elsősorban a mátrix szerves és szervetlen komponenseinek a HO• koncentrációra kifejtett hatása a domináns. A negatív hatás mértéke valószínűleg elsősorban az egyes szulfonamidok és a HO• közti reakció sebességi állandójának értékétől függ.



**4. ábra.** A négykomponensű oldatokban mért adatok alapján számolt fajlagos elektromos energia felhasználás különböző mátrixokban UV/VUV<sub>185nm</sub> fotolízis és VUV<sub>172nm</sub> esetén

Mérési adatainkból kiszámoltuk az egységnyi térfogatú ( $1 \text{ m}^3$ ) oldatok esetén a  $2,0 \times 10^{-5} \text{ M}$  kiindulási koncentrációk egy nagyságrenddel való csökkentéséhez szükséges energiát ( $E_{EO}$ , Electric Energy per Order). A kapott értékek között Milli-Q vízben készített oldatok esetén szignifikáns különbség nem látható, viszont biológiailag tisztított lakossági szennyvizet használva mátrixként, az értékek Xe-excimer lámpát használva egyértelműen nagyobbak, mint a kisnyomású higanygőz lámpa használata során

## Összefoglalás

- Milli-Q víz esetén a  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentrációk egyensúlyi értékeinek hányada a két fényforrás esetén több mint 40 annak ellenére, hogy a fotonfluxusok hányada csak 5 körüli érték.
- Az UV/VUV<sub>185nm</sub> és VUV<sub>172nm</sub> fényforrások alkalmazása során mért COU átalakulási sebességek aránya megközelíti a két fényforrás által kibocsátott fotonfluxusok arányát. A hidroxilált termék képződési sebességére vonatkozóan viszont ez már nem mondható el.
- Szulfonamidok UV/VUV<sub>185nm</sub> fotolízise során a csapvíz bizonyos esetekben pozitív hatást fejtett ki, míg a különböző paraméterekkel rendelkező fordított ozmózissal tisztított ipari és biológiailag tisztított lakossági szennyvíz hasonló mértékű negatív hatást fejtett ki
- Szulfonamidok VUV<sub>172nm</sub> fotolízise során egyértelműen a biológiailag tisztított lakossági szennyvíz csökkentette legjobban az átalakulási sebességet

## Irodalomjegyzék

- [1] T., Alapi, K. Schrantz, E. Arany, Zs., Kozmér, *Chapter 3: Vacuum UV radiation-driven processes*, in *Advanced Oxidation Processes for Water Treatment*, M.I. Stefan, Editor. 2017, IWA Publishing.
- [2] J. Wang, S. Wang, J. Environ. Manag., **2016** (182) 620–640.
- [3] A. Kurt, B. K. Mert, N. Özengin, Ö. Sivrioğlu, Y. Taner, Chapter 9: Treatment of antibiotics in wastewater using advanced oxidation processes (AOPs). In: *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*, IntechOpen., **2017**.
- [4] Y.C. Lin, W.W. Lai, H.H. Tung, A.Y. Lin, Environ. Monit. Assess., **2015** (187) 256.
- [5] E., Arany, R. K. Szabó, L. Apáti, T. Alapi, I. Ilisz, P. Mazellier, A. Dombi, K. Gajda-Schrantz, J Hazard Mater, **2013** (262) 151–157.
- [6] H. Czili, A. Horváth, Appl. Catal., B, **2008** (81) 295–302.
- [7] G. V. Buxton, Journal of Physical and Chemical Reference Data, **1988** 17(2) 513–886.
- [8] Y. Manevich, K. D. Held, J. E. Bigalow, Radiation Research., **1997** (148) 580–591.
- [9] M. Náfrádi, L. Farkas, T. Alapi, K. Hernádi, K. Kovács, L. Wojnárovits, E. Takács, Radiat Phys Chem, **2020**, 170, 108610

- [10] D. Wang, J.R. Bolton, R. Hofmann, Water Res, **2012** (46) 4677-86.
- [11] A. Kukui, J. Roggenbuck, R. N. Schindler, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, **1997** (101) 281-286.

### **Köszönetnyilvánítás**

Alapi Tünde köszöni a Bolyai János kutatói ösztöndíj támogatását. A publikáció az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-20-3-SZTE-459 és ÚNKP-20-5-SZTE-639 számú Új Nemzeti Kiválóság Programjának a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs alaphól finanszírozott szakmai támogatásával készült. A szerzők köszönik az NKFI FK132742 számú OTKA projekt támogatását.